

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

(43) 国際公開日
2001 年 12 月 6 日 (06.12.2001)

PCT

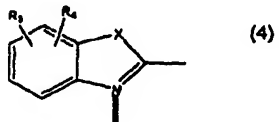
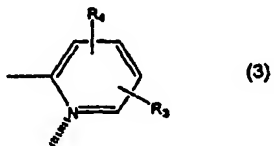
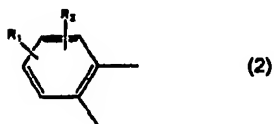
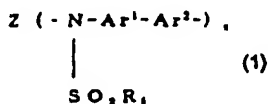
(10) 国際公開番号
WO 01/92437 A1

- (51) 国際特許分類: C09K 11/06, H05B 33/14, 33/22
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/04607
- (22) 国際出願日: 2001 年 5 月 31 日 (31.05.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-164375 2000 年 6 月 1 日 (01.06.2000) JP
特願2000-164376 2000 年 6 月 1 日 (01.06.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日鐵化学株式会社 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目 21 番 11 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 森 竜雄 (MORI, Tatsuo) [JP/JP]; 〒454-0004 愛知県名古屋市中川区西日置 1-5-6 Aichi (JP). 水谷 照吉 (MIZUTANI, Teruyoshi) [JP/JP]; 〒464-0837 愛知県名古屋市中千種区丘上町 2-42-5 Aichi (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 武田 徹 (TAKEDA, Toru) [JP/JP]. 宮崎 浩 (MIYAZAKI, Hiroshi) [JP/JP]. 山下 浩一 (YAMASHITA, Koichi) [JP/JP]; 〒804-8503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 46 番地の 80 新日鐵化学株式会社 総合研究所内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 成瀬勝夫, 外 (NARUSE, Katsuo et al.); 〒105-0003 東京都港区西新橋 2 丁目 11 番 5 号 セントラル新橋ビル 5 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,

[続表有]

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT MATERIAL AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子材料及び有機エレクトロルミネッセンス素子



(57) Abstract: A luminescent material compound which is soluble in solvents and has a low molecular weight; and an organic electroluminescent element (EL element) having an electroluminescent layer containing the luminescent material. The EL element contains an EL material represented by the formula (1) between electrodes at least one of which is transparent, wherein Ar¹ represents a group represented by the formula (2) and Ar² represents a group represented by the formula (3) or (4), provided that when Ar² is a group represented by the following formula (3), then Ar¹ and Ar² may be fused to form a ten-membered ring; R₁ to R₄ and R₅ each represents hydrogen, alkyl, aryl, etc.; Z represents a di- or trivalent metal such as zinc, aluminum, copper, beryllium, ruthenium, cobalt, rhodium, iridium, or platinum; and n is 2 or 3.

[続表有]



LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL,
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

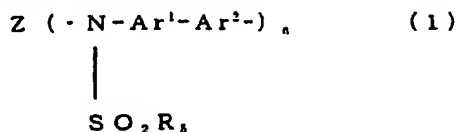
(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

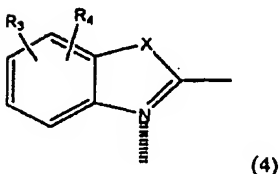
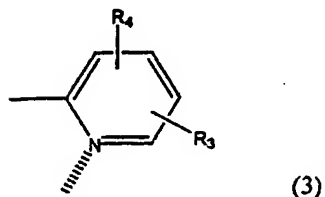
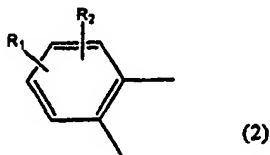
(57) 要約:

溶剤に可溶な低分子の発光材料化合物と該発光材料を電界発光層に含有
した有機エレクトロルミネッセンス素子 (EL素子) に関する。

少なくとも一方が透明な電極間に下記式 (1) で表される EL 材料を含
有させた EL 素子である。



(式中、 Ar^1 は、下記式 (2) 示される基であり、 Ar^2 は、下記式 (3)
又は (4) で示される基であり、 Ar^2 が下記式 (3) で示される基の場合、
 Ar^1 と Ar^2 は縮合して10員環を形成してもよい。



$R_1 \sim R_4$ 及び R_3 は、水素、アルキル基、アリール基等である。 Z は亜鉛、ア
ルミニウム、銅、ベリリウム、ルテニウム、ニオブ、ロジウム、イリジ
ウム及び白金等の2価又は3価の金属を示し、 n は2又は3を示す。

明細書

有機エレクトロルミネッセンス素子材料及び有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

本発明は、発光材料及び有機電界発光素子に関するものであり、更に詳しくは、各種表示装置の発光体として用いられる有機エレクトロルミネッセンス素子発光材料（EL材料）と、該EL材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子（EL素子）に関するものである。

背景技術

電界発光を利用したEL素子は、自己発光のため視認性が高く、また完全固体素子であるため対衝撃性に優れているという特徴を有しており、薄型ディスプレイ素子、液晶ディスプレイのバックライト、平面光源などに用いられる。

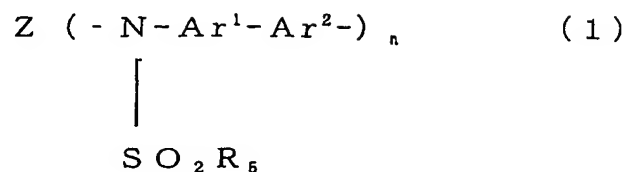
EL素子としては、正孔輸送層にジアミン誘導体、発光層にアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体（以下、Alq3という）を用いたものが使われ、直流低電圧で緑色発光を発するものが知られている（Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)）。更に、Alq3単独で電界発光色である緑色から電界発光色を黄色、あるいは赤色に変化させることができることが開示されている（J. Appl. Phys. 65(9), May (1989)）。

ところで、現在実用化されているEL素子の発光層は低分子材料を真空蒸着法により製膜されており、発光材料としてはAlq₃等が使われているが、1990年にケンブリッジ大学のBurroughesらによるポリパラフェニルビニレンからのEL発光の成功をきっかけに、高分子EL材料の研究が活発に行われている。有機層を低分子材料から高分子材料に置き換えることによる最大の利点は、その製膜法にあるといえる。すなわち、高分子材料は、その溶液から、スピコート法やディップコート法やインクジェット法などの塗布法で製膜できるという点である。塗布法の真空蒸着法に対する利点は、大面積基盤上への製膜が容易であることや、製膜装置が安価、製膜時間が短い等が挙げられるが、一般的に高分子材料は、分子量の制御や精製方法が困難であるという問題点も含んでいる。また、8-アミノキノリン骨格を配位子とする金属錯体（特開平2-255790号公報）や、オキサゾール、フェニルピリジン環を配位子とする化合物（豊田中央研究所R&Dレビュー, Vol. 33, No2, p3~21(1998年6月)）等の報告例があるが、いずれも十分な性能を有する青色発光素子はできていない。

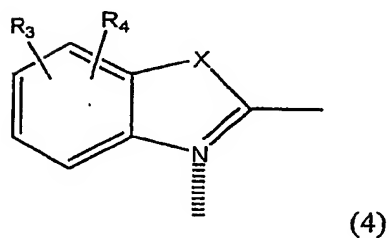
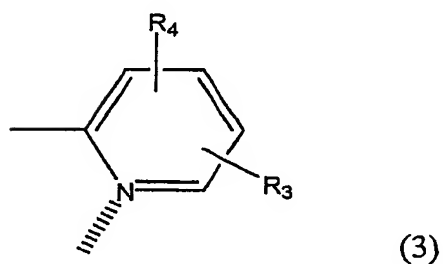
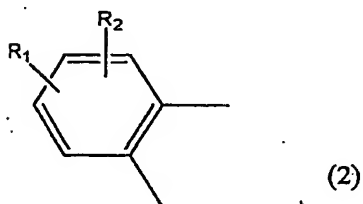
発明の開示

したがって、本発明の目的は、固体状態で前記Alq₃に匹敵する蛍光性を示し、しかもクロロホルム、トルエン等の有機溶剤に溶解する低分子系EL材料を提供することにある。また、本発明は上記EL材料を使用したEL素子を提供することにある。また、他の目的は蛍光主波長が450nm付近の青色を呈するEL材料を提供することにある。

本発明は、一般式（１）で表される有機エレクトロルミネッセンス素子材料である。



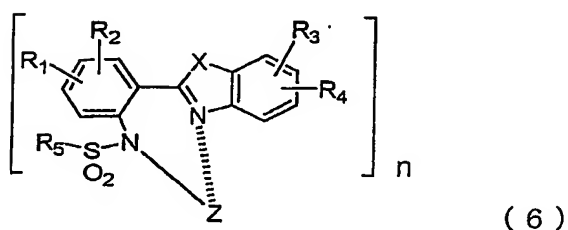
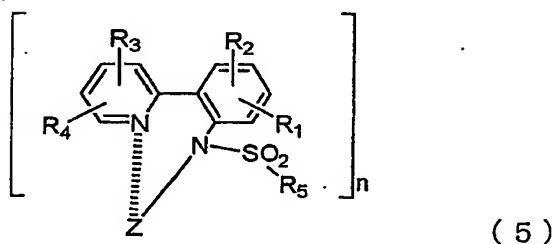
（式中、 Ar^1 は下記式（２）示される基であり、 Ar^2 は下記式（３）又は（４）で示される基であり、 Ar^2 が下記式（３）で示される基の場合、 Ar^1 と Ar^2 は縮合して１０員環を形成してもよい。

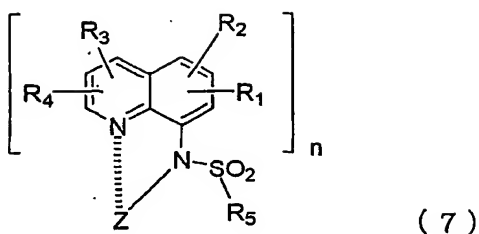


式（２）、式（３）及び（４）において、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は独立に、水素、ハロゲン、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、炭素数６～１８のアリールオキシ基、フェニル基、炭素数１８までの置換フェニル基、アミノ基、置換アミノ基又は水酸基を示し、隣接する R_1 と R_2 又は R_3 と

R_4 は互いに結合して飽和又は不飽和の5員環又は6員環を形成してもよい。
 R_5 は、水素又は1以上の炭素数1～16のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、フェニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基及びハロゲン原子から選択される置換基を有することができる炭素数1～16のアルキル基、炭素数6～20のアリール基若しくは炭素数7～20のアラルキル基を示すが、 Ar^1 と Ar^2 が縮合して10員環を形成した場合は、 R_5 は、上記置換基を1以上有することができる炭素数6～16のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基を示す。 X はO又はSを示し、 Z は、式(1)のN及び Ar^2 のヘテロ環構成Nと結合する金属であり、亜鉛、アルミニウム、銅、ベリリウム、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム及び白金から選択される2価又は3価の金属を示し、 n は2又は3を示す)

上記一般式(1)で示されるEL材料としては、下記一般式(5)、(6)又は(7)で表わされる化合物がある。





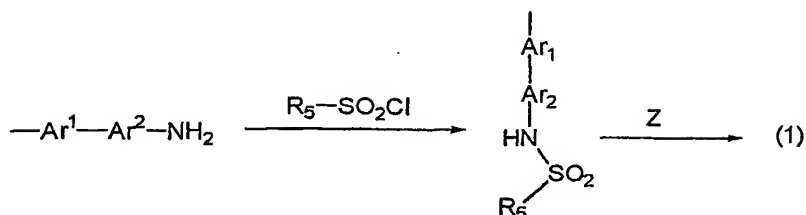
また、本発明は少なくとも一方が透明である２つの電極間に、前記ＥＬ材料を含有するＥＬ素子である。更に、本発明は、発光層又は電子輸送層に、前記ＥＬ材料を少なくとも１種類含有するＥＬ素子である。

本発明のＥＬ材料は上記一般式（１）で表されるが、これには上記一般式（５）、（６）及び（７）で表される化合物が含まれる。

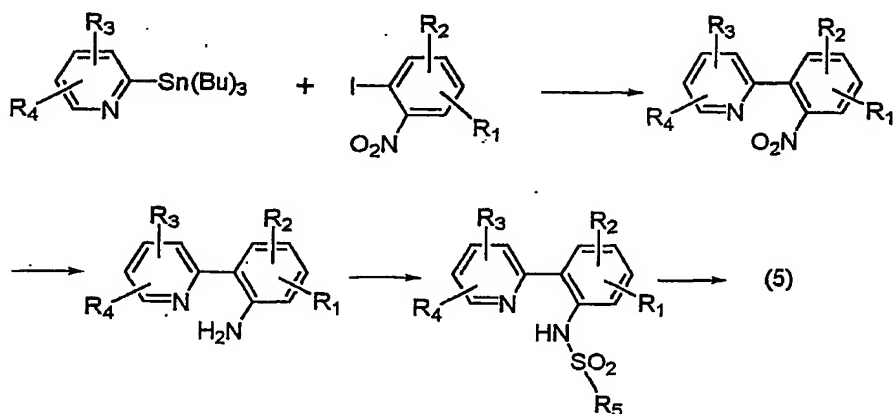
上記一般式（５）、（６）及び（７）で示される記号は、前記上記式（１）～（４）で説明したと同様である。しかし、 R_5 は、上記置換基を１以上有してもよい炭素数６～１６のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基又は炭素数７～２０のアラルキル基等の炭素数が６以上のものが溶剤可溶性も点から望ましい。特に、一般式（７）で表される化合物の場合は、炭素数６～１６のアルキル基が好ましい。

上記一般式（１）で表わされる化合物は、種々の公知の方法によって製造することができる。一例としては、以下の方法が挙げられる。

まず、アミン化合物とスルフォニルクロライド化合物をピリジン溶媒中で反応させ、その反応物をアルコール溶媒中、硫酸金属塩等と反応させて製造することができる。

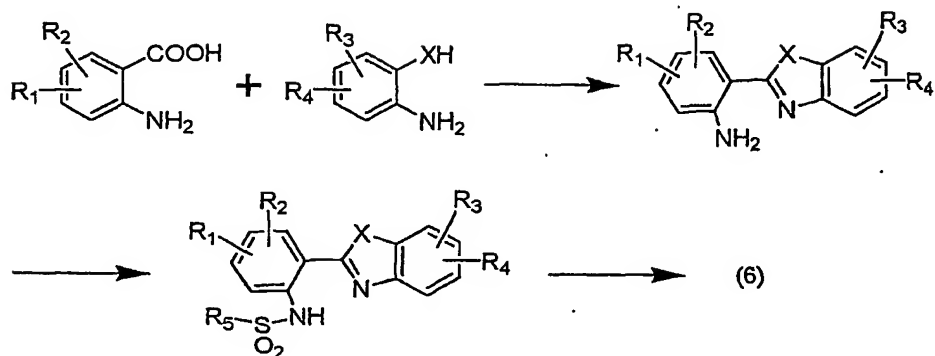


また、上記一般式（５）で表わされる化合物は、種々の公知の方法によって製造することができる。まず、２-トリブチルスタニルピリジン類と２-ヨードニトロベンゼン類をカップリングさせ、その後ニトロ基を還元してアミノ基とする。次に、その反応生成物をピリジン溶媒中、種々のスルフォニルクロライドと反応させ、その反応生成物をアルコール溶媒中、硫酸金属塩等と反応させて、製造することができる。一例としては、以下の方法が挙げられる。

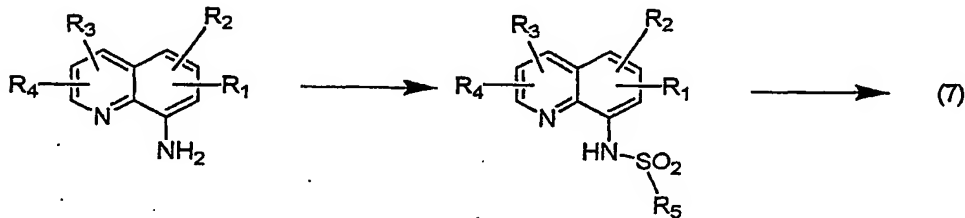


また、上記一般式（６）で表わされる化合物は、種々の公知の方法によって製造することができる。まず、アントラニル酸類とオルソアミノフェノール類又はオルソアミノチオール類をカップリングさせる。次に、その反応物をピリジン溶媒中、種々のスルフォニルクロライドと反応させ、その反応物をアルコール溶媒中、硫酸金属塩等と反応させて、一般式（６）

で表される化合物とする。一例としては、以下の方法が挙げられる。



また、上記一般式（7）で表わされる化合物は、種々の公知の方法によって製造することができる。まず、8-アミノキノリン類をピリジン溶媒中、種々のスルフォニルクロライドと反応させ、その反応物をアルコール溶媒中、硫酸金属塩等と反応させて、一般式（7）で表される化合物とする。

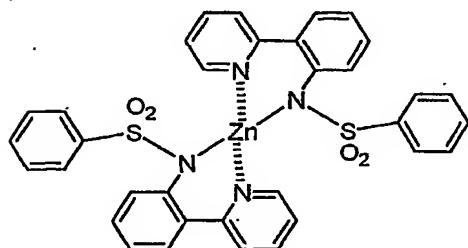


上記一般式（1）～（7）において、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_5 、 X 、 Z 及び n は前記のとおりのもを示す。好ましい $R_1 \sim R_4$ としては、水素原子、ハロゲン原子又は低級アルキル基（炭素数5以下）が挙げられる。また、 $R_1 \sim R_4$ の内、少なくとも2つは水素原子であることが好ましい。更に、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも2つが、隣接する $R_1 \sim R_4$ と環を構成する場合は、好ましい環としてはベンゼン環が挙げられ、この場合、このベンゼン環は $R_1 \sim R_4$ のいずれか2つが結合しているベンゼン環と縮合してナフタレン環となる。 R_5 としては、水素、炭素数1～16のアルキル基、フェニル基、アルキル基が1又は2

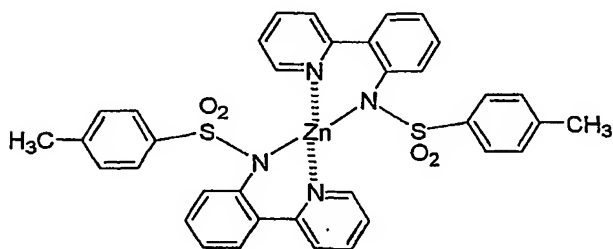
個置換した置換フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等の炭素数 6 ～ 20 のアリール基及び炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基や、これらのアリール基、アルキル基又はアラルキル基に、炭素数 1 ～ 16 のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 18 のアリールオキシ基、フェニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基及びハロゲン原子から選択される 1 又は 2 以上の置換基を有する基を挙げることができる。ここで、 R_5 は、式 (7) で表される化合物の場合は、炭素数が 6 以上であるが、この炭素数は置換基が炭素を有する場合は、それを加えて計算したものである。好ましい R_5 としては、炭素数 6 ～ 16 のアリール基、アルキル基又はアラルキル基が挙げられる。また、好ましい X としては O 又は S が挙げられ、好ましい Z としては Z_n 又は A1 が挙げられる。n は Z の原子価に対応し、2 又は 3 である。

上記一般式 (1) で表される化合物の具体例としては、以下に示す化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

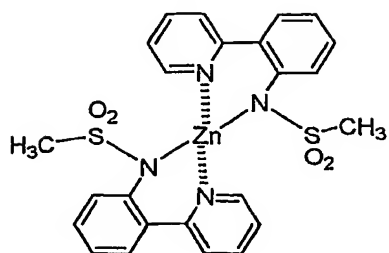
(化合物 2)



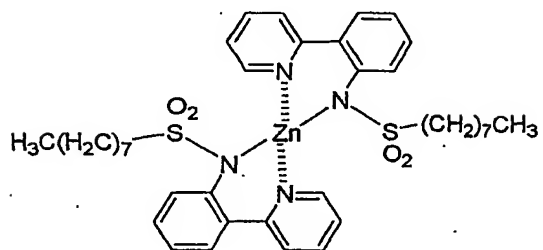
(化合物 3)



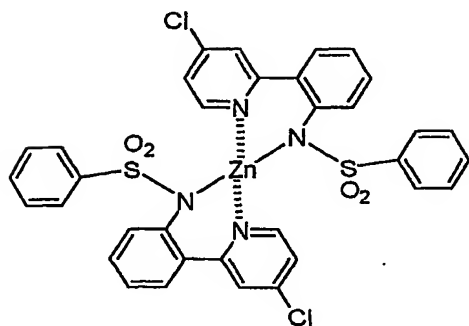
(化合物 4)



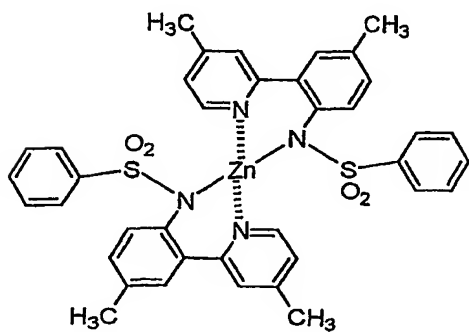
(化合物 5)



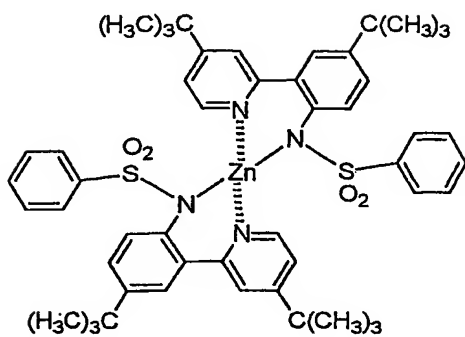
(化合物 6)



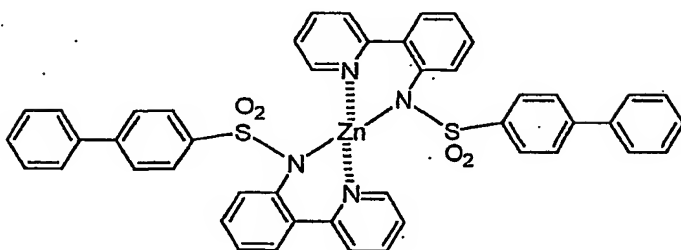
(化合物 7)



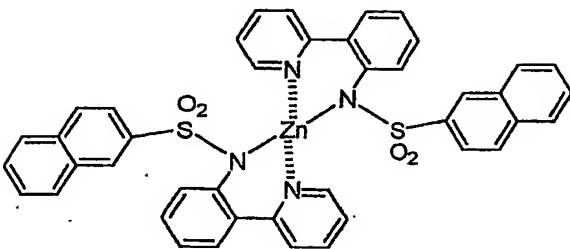
(化合物 8)



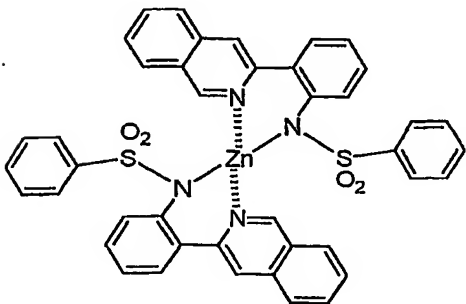
(化合物 9)



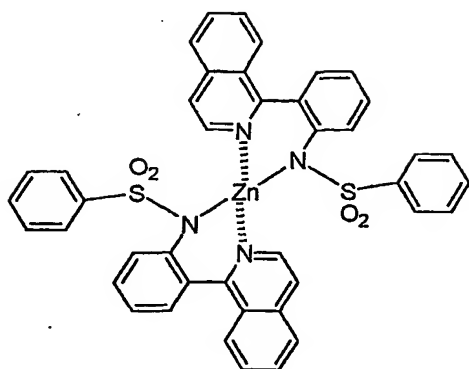
(化合物 10)



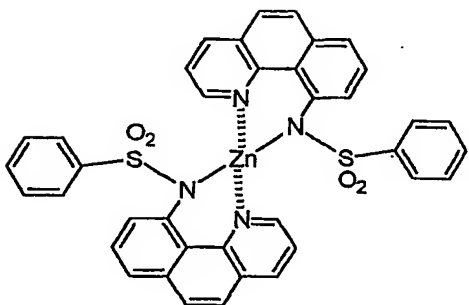
(化合物 11)



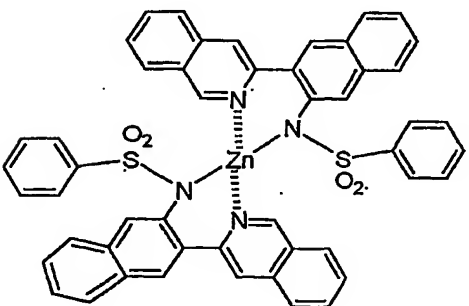
(化合物 1 2)



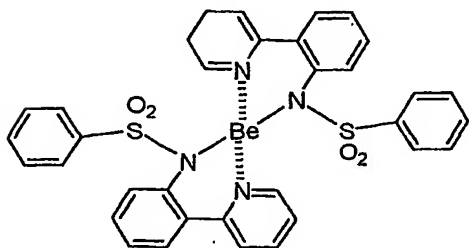
(化合物 1 3)



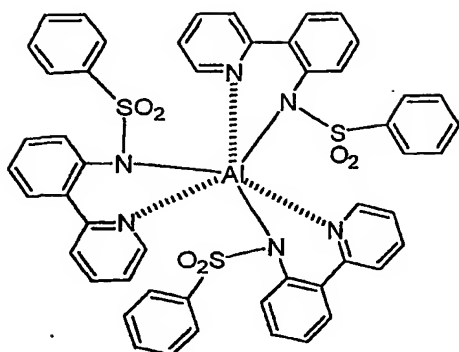
(化合物 1 4)



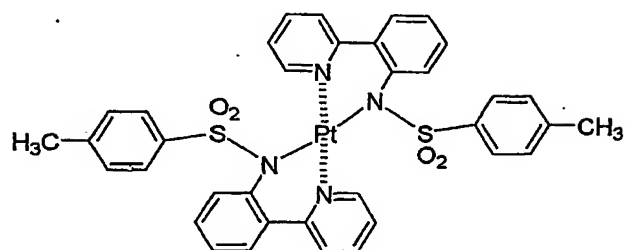
(化合物 1 5)



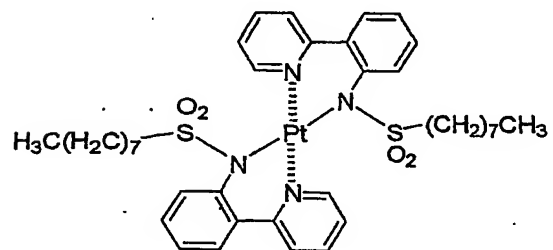
(化合物 16)



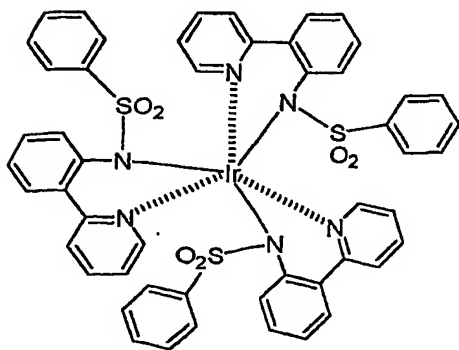
(化合物 17)



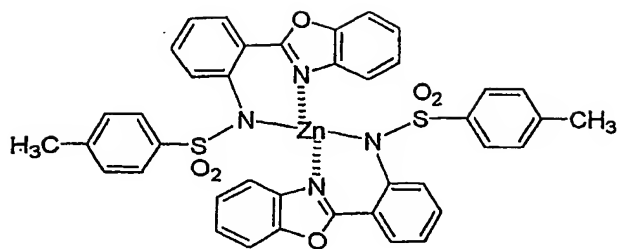
(化合物 18)



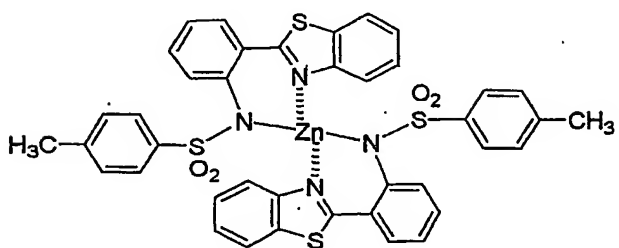
(化合物 19)



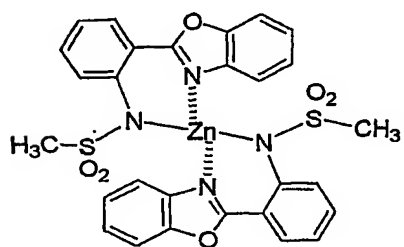
(化合物 2a)



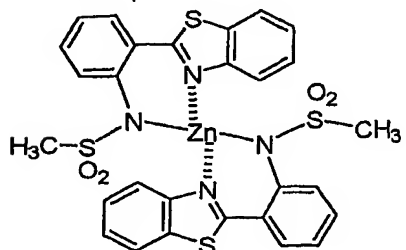
(化合物 3a)



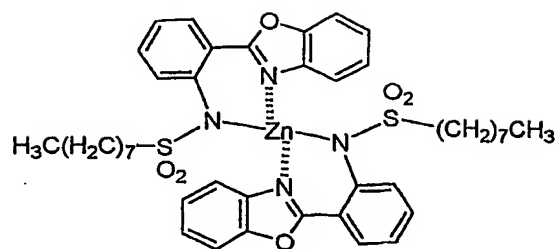
(化合物 4a)



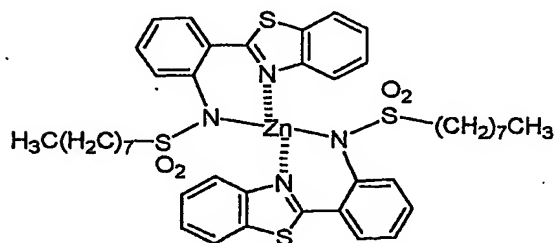
(化合物 5a)



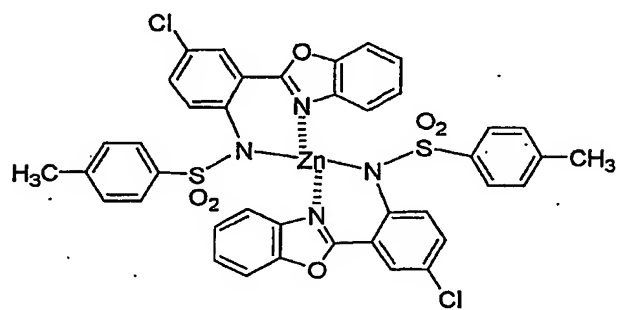
(化合物 6a)



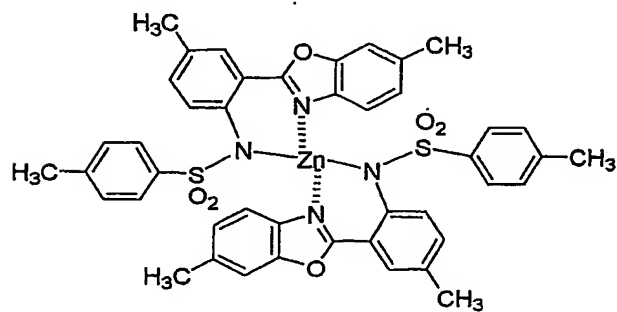
(化合物 7a)



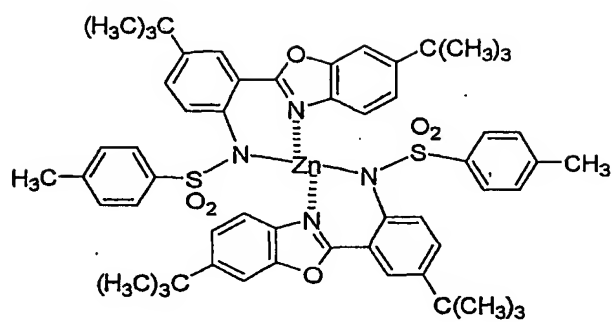
(化合物 8a)



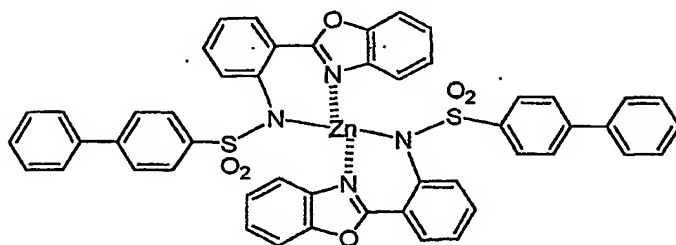
(化合物 9a)



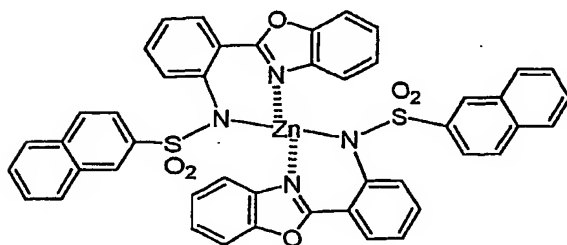
(化合物10a)



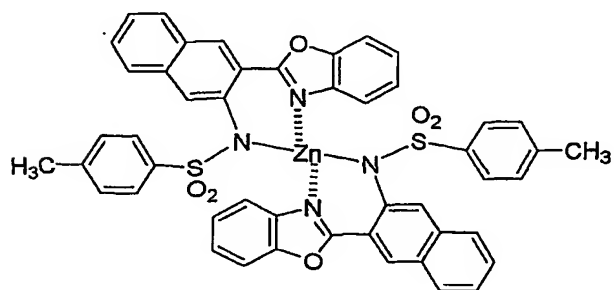
(化合物11a)



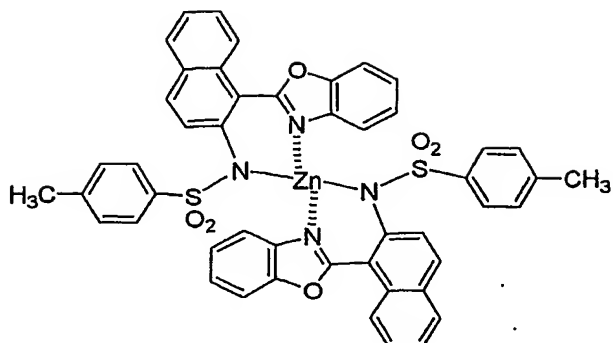
(化合物12a)



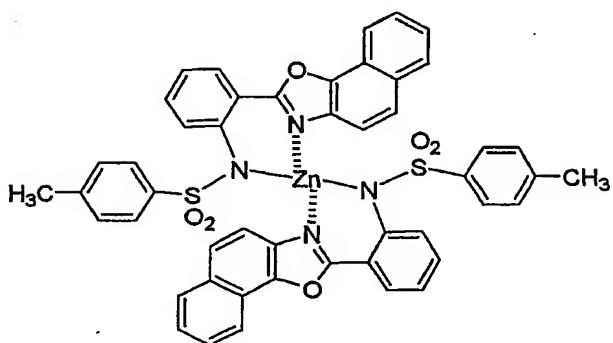
(化合物13a)



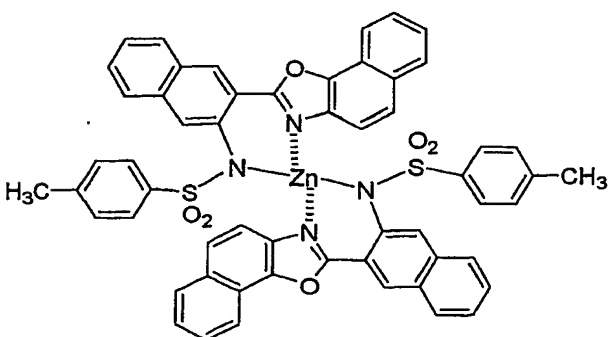
(化合物 14a)



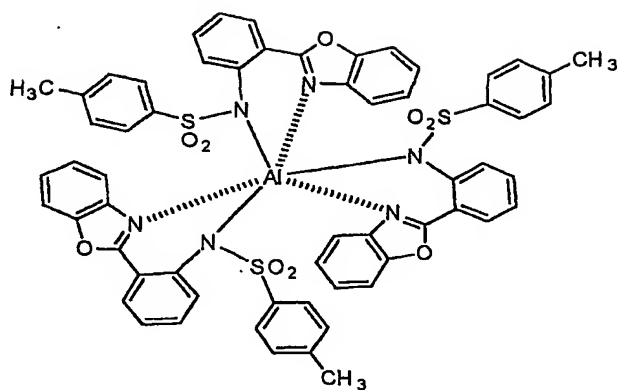
(化合物 15a)



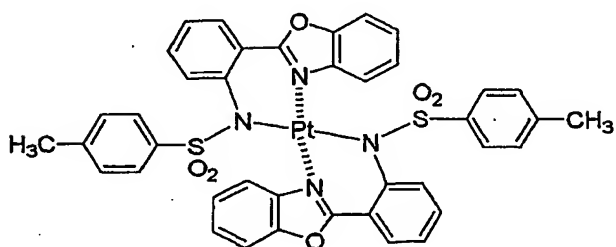
(化合物 16a)



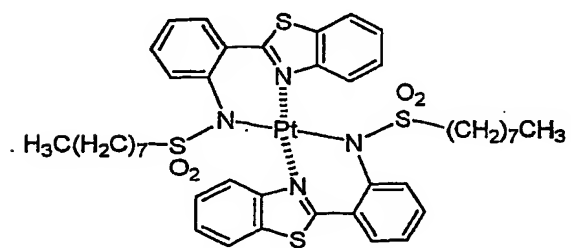
(化合物 17a)



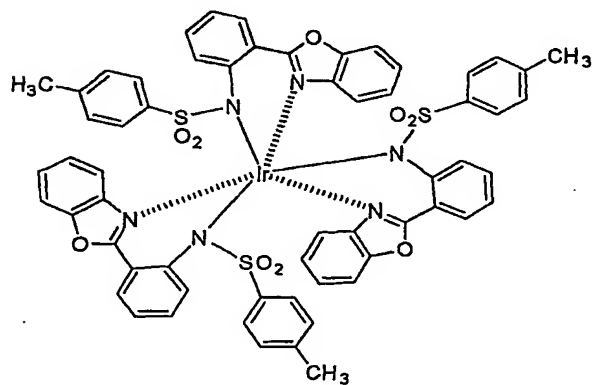
(化合物 18a)



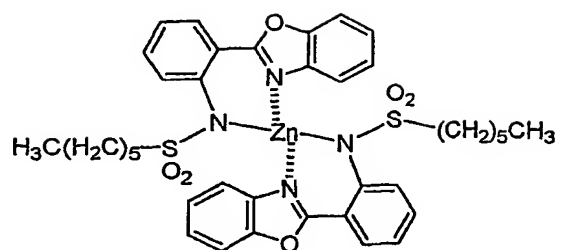
(化合物 19a)



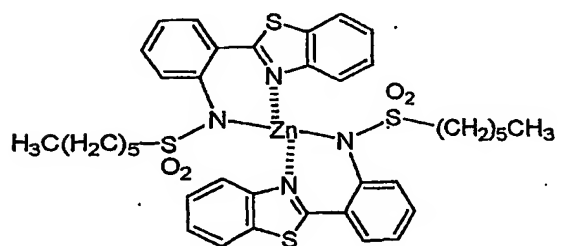
(化合物 20a)



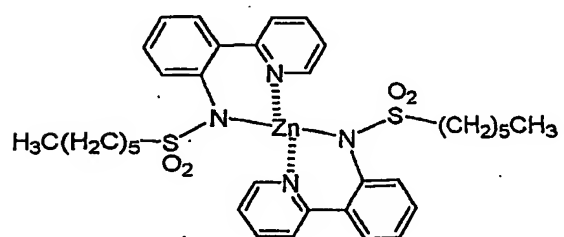
(化合物 21a)



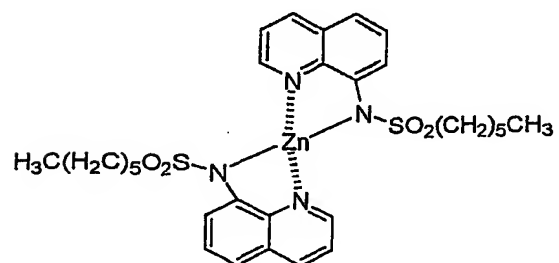
(化合物 22a)



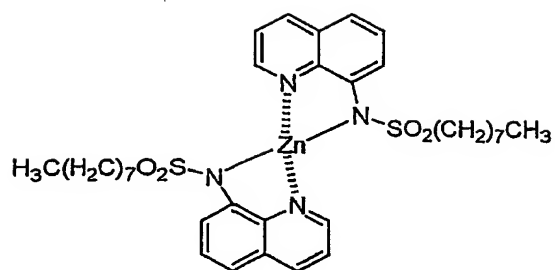
(化合物 23a)



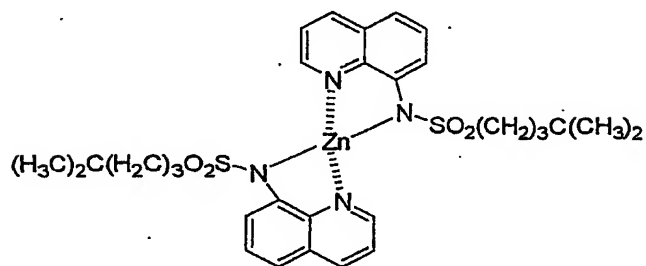
(化合物 A)



(化合物 B)



(化合物 C)



上記に例示された化合物の中でも、好ましい化合物としては、次に示すような化合物が挙げられる。ビス-2-(2-(p-トルエンスルホンアミド)フェニル)ピリジネート亜鉛、ビス-2-(2-(n-オクチルスルホンアミド)フェニル)ピリジネート亜鉛、ビス-8-(n-オクチルスルホンアミド)キノリネート亜鉛、ビス-2-(p-トルエンスルホンアミド)ベンゾオキサゾレート亜鉛、ビス-2-(p-トルエンスルホンアミド)ベンゾチアゾレート亜鉛、ビス-2-(n-オクチルスルホンアミド)ベンゾオキサゾレート亜鉛又はビス-2-(n-オクチルスルホンアミド)ベンゾチアゾレート亜鉛。

{ Zinc bis-2-(2-(p-toluenesulfonamide)phenyl)pyridinate、
Zinc bis-2-(2-(n-octylsulfonamide)phenyl)pyridinate、
Zinc bis-8-(n-octylsulufonamide)-quinolate、
Zinc Bis-2-(p-toluenesulfonamide)benzoxazolate、

Zinc Bis-2-(p-toluenesulfonamide)benzothiazolate、
Zinc Bis-2-(n-octylsulufonamide)benzoxazolate、
Zinc Bis-2-(n-octylsulufonamide)benzothiazolate}

上記一般式（１）で表される有機金属錯体は、ＥＬ材料、特にＥＬ素子における発光材料又は電子輸送材料として有効である。

ＥＬ素子の構成については、少なくとも一方が透明な一对の電極の間に有機発光層を必須構成層として介在させてあるものであれば制限はなく、例えば一对の電極の間に有機発光層と正孔注入層、電子輸送層とを介在させているものを好ましく挙げることができる。

このような具体例としては、

- a) 陽極／有機発光層／陰極
- b) 陽極／正孔輸送層／有機発光層／陰極
- c) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／陰極
- d) 陽極／有機発光層／電子輸送層／陰極
- e) 陽極／有機発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- f) 陽極／正孔輸送層／有機発光層／電子輸送層／陰極
- g) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／電子輸送層／陰極
- h) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

などの構成を挙げることができ、更に必要に応じて光吸収性拡散層等を介在させることもできる。そして、上記ＥＬ材料は電子輸送性と発光特性に優れるので、電子輸送層又は有機発光層に使用することが有利であり、特に有機発光層に使用することが有利である。また、本発明のＥＬ材料は１

種類又は2種類以上を混合して使用することもできる。

この金属錯体化合物からなる本発明のEL材料を発光層とする場合には、例えばスピンコート法、キャスト法などの公知の方法によって、一般式(1)で表されるEL材料を薄膜化することによって形成することができる他、インクジェット法等によるパターンニングも可能であることが期待される。もちろん従来の蒸着法でも薄膜化することができる。その膜厚は10～1,000nmが好ましく、より好ましくは20～200nmである。

同様に、この化合物を電子輸送層とする場合にも、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、蒸着法等の公知の方法で、薄膜化することができる。その膜厚は10～1,000nmが好ましく、より好ましくは20～200nmである。

上記構成要素を支持するための基板としては、機械的、熱的強度を有し、透明であれば限定されるものではないが、例示するとソーダガラス、無蛍光ガラス、リン酸系ガラス、珪酸系ガラス等のガラス板、石英、アクリル系樹脂、ポリエチレン、ポリエステル、シリコン系樹脂等のプラスチック板及びプラスチックフィルム、アルミナ等の金属板及び金属ホイル等や公知のものが挙げられる。

陽極材料としては、仕事関数の大きい金属、合金、電気伝導性化合物やこれらの混合物などが挙げられる。具体例としては、金などの金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、 SnO_2 、 ZnO などや公知のものが挙げられる。

また、陰極材料としては、仕事関数の小さい金属、合金、電気伝導性化合物やこれらの混合物などが用いられる。具体例としては、Na、Na-K合金、Mg、Li、Mg-Al合金、 $\text{Al}-\text{AlO}_2$ 、In、希土類金属などや公知のもの

が挙げられる。

そして、上記電極の少なくとも一方が光を取り出すため透明又は半透明であることが必要であり、光を取り出す側の透過率を10%より高くすることがよい。

正孔輸送層として用いられる材料としては、芳香族アミン誘導体、ポリフィリン誘導体、フタロシアニン化合物、ポリビニルカルバゾールなどや公知のものが挙げられる。

正孔注入層として用いられる材料としては、トリアゾール化合物、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ポルフィリン誘導体、芳香族第3級アミン化合物及びテトラフェニルベンジジン誘導体などや公知のものを使用することができる。特に、好ましくはポルフィリン化合物、第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物である。

電子注入層又は電子輸送層を形成する材料又は電子注入又は電子輸送材料（発光層等に存在する場合もある）として用いられる電子輸送能を有する化合物としては、本発明のEL材料の他に、LiF、Alq₃及びその誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、チオピランジオキサイド誘導体及びジフェノキノン誘導体、ペリレンテトラカルボキシル誘導体、アントラキノジメタン誘導体、フルオロニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリノン誘導体、キノリン誘導体等や公知の化合物を使用することができる。

なお、上記有機化合物層を構成する正孔注入層、正孔輸送層、電子注入

層等の耐熱性を改善するために各層を構成する有機化合物に重合性置換基を導入し、成膜前、成膜中あるいは成膜後に高分子化させてもよい。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の EL 素子の 1 例を示す断面説明図である。ガラス基板 1、陽極 (ITO) 2、正孔輸送材料 3、発光及び電子輸送材料材料 4、電子注入層 (LiF) 5 及び陰極 6 からなる層構造を有する。

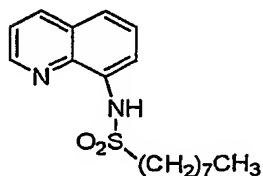
発明を実施するための最良の形態

以下、実施例に基づき、本発明の具体例を説明する。

実施例 1

Zinc bis-8-(n-octylsulufonamide)-quinolinate (化合物 B) の合成

8-アミノキノリン 5.0 g (0.0347 mol) と n-オクタンスルフォニルクロライド 6.8 ml (0.0347 mol) を、ピリジン 10 ml 中で室温で反応させた。反応開始から 2 時間後後、反応液を水洗し、ジエチルエーテルで抽出後、カラムクロマトグラフィーで精製、濃縮することにより、8-(n-octylsulufonamide)-quinoline (化合物 J) 10.23 g (0.032 mol、収率 92%) を得た。



(化合物 J)

この化合物が上記化合物であることは、プロトン核磁気共鳴測定 [^1H -NMR, 溶媒: CDCl_3] により同定した。

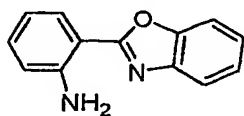
次に、(化合物 J) 5.0 g (0.016 mol)、塩化亜鉛 2.12 g (0.016 mol)、トリエチルアミン 4.74 g (0.047 mol) をエタノール 30 ml 中に懸濁し、室温にて反応させた。3 hr 後、析出した黄色粉末をろ過し、エタノールで洗浄後、カラムクロマトグラフィーで精製を行ったところ、黄色結晶の化合物 B 10.14 g (収率 90.0%) が得られた。(化合物 B) のクロロホルム溶液中での最大 PL 波長は 509 nm であった (測定濃度: 0.1 mM、 CHCl_3 , EX=350 nm)。

^1H -NMR. δ ($\text{DMSO}-d_6$): 0.81 (t, $J=6.8\text{ Hz}$, 6H), 1.17-1.29 (br m, 20H), 1.68 (m, 2H), 7.57 (dd, $J=1.2\text{ Hz}$, 7.8 Hz, 2H), 7.65 (d, $J=7.6\text{ Hz}$, 2H), 7.69 (d, $J=7.6\text{ Hz}$, 2H), 7.76 (dd, $J=4.8\text{ Hz}$, 8.4 Hz, 2H), 8.71 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 2H), 8.80 (d, $J=4.8\text{ Hz}$, 2H)

実施例 2

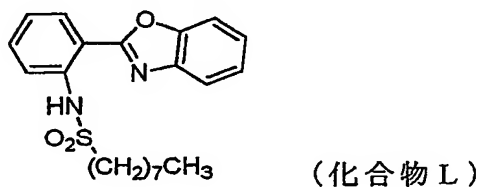
Zinc bis-2-(n-octylsulufonamide)benzoxazolate (化合物 6a) の合成

アントラニル酸 13.71 g (0.10 mol) とオルソアミノフェノール 10.91 g (0.10 mol) を、ポリりん酸 100 ml 中で 200°C で反応させた。反応開始から 10 時間後、反応液を氷水中に投入し、析出物を濾過、乾燥させた。得られた固体を、カラムクロマトグラフィーで精製後、濃縮することにより、オルソアミノベンゾオキサゾール (化合物 K) 10.28 g (0.048 mol, 収率 49%) を得た。



(化合物 K)

次に、このオルソアミノベンゾオキサゾール10.28 g (0.048mol) を、ピリジン40ml中に懸濁し、液温を0度にした。これにパラノルマルオクタンスルフォニルクロライド10.21 g (0.048mol) を反応させ、室温に戻した。5時間後、水100mlを添加し、析出した茶褐色粉末をろ過した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製したところ、茶褐色粉末状の15.67 g の2-(n-オクタンスルフォニルアミノ)ベンゾオキサゾール (化合物 L) (0.043mol、90.0%) が得られた。



更に、(化合物 L) 5.0 g (0.014mol)、塩化亜鉛 1.91 g (0.014mol)、トリエチルアミン 4.25 g (0.042mol) をエタノール 100ml中に懸濁し、室温にて反応させた。3時間後、析出した白色粉末をろ過し、エタノールで洗浄後、昇華精製を行ったところ、白色結晶の化合物 (化合物 6a) 5.0 g (収率90.0%) が得られた。

$^1\text{H-NMR}$. δ (DMSO- d_6) : 0.70 (t, 6H), 1.00-1.05 (br m, 28H), 7.44 (m, 2H), 7.50 (m, 6H), 7.74 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 4H), 7.94 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H), 8.34 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H)

MS : m/z 836 (M^+)

実施例 3

表 1 にいくつかの化合物の、クロロホルム及びトルエンに対する溶解度 (wt%) を示す。表中、○は完全に溶解、△はやや溶け残る、×はかなり溶け残ることを意味する。

(表 1)

	クロロホルム				トルエン			
	0.1% 溶液	1%溶 液	5%溶 液	10% 溶液	0.1% 溶液	1%溶 液	5%溶 液	10% 溶液
Alq3	△	×	×	×	×	×	×	×
化合物M	△	×	×	×	×	×	×	×
化合物N	○	△	×	×	×	×	×	×
化合物A	○	○	○	○	○	○	△	×
化合物6a	○	○	○	○	○	○	△	×

注) 化合物M: ビス-8-(メチルスルホンアミド)キノリネート亜鉛

化合物N: ビス-8-(n-ブチルスルホンアミド)キノリネート亜鉛

実施例 4

Zinc bis-8-(methysulufonamide)-quinolinate(化合物M)の合成
 8-アミノキノリン5.0 g (0.0347mol) とメチルスルフォニルクロライ
 ド3.97 g (0.0347mol) を、ピリジン10ml中で室温で反応させた。反応
 開始から2時間後、反応液を水洗し、ジエチルエーテルで抽出後、カラ
 ムクロマトグラフィーで精製、濃縮することにより、8-
 (methysulufonamide)-quinoline 10.32 g (0.032mol、収率
 92%)を得た。次に、この8-(methysulufonamide)-quinoline 5.0
 g (0.016mol)、塩化亜鉛3.07 g (0.023mol)、トリエチルアミン
 6.98 g (0.069mol) をエタノール30ml中に懸濁し、室温にて反応させた。
 3時間後、析出した黄色粉末をろ過し、エタノールで洗浄後、カラムクロ
 マトグラフィーで精製を行ったところ、黄色結晶の(化合物M) 10.48g
 (収率90.0%) が得られた。この化合物の、クロロホルム溶液中での最
 大PL波長は、505nmであった。

$^1\text{H-NMR}$. δ (DMSO- d_6) : 1.04(m, 6H), 7.59(t, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 7.66(m, 2H), 7.80(m, 4H), 8.20(d, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 8.75(m, 2H)

実施例 5

Zinc bis-8-(n-butylsulufonamide)-quinolinate(化合物 N)の合成

8-アミノキノリン5.0 g (0.0347mol) とn-ブタンスルフォニルクロライド5.43 g (0.0347mol) を、ピリジン10ml中で室温で反応させた。反応開始から2時間後、反応液を水洗し、ジエチルエーテルで抽出後、カラムクロマトグラフィーで精製、濃縮することにより、8-(buthylsulufonamide)-quinoline 10.32 g (0.032mol、収率92%)を得た。次に、この8-(buthylsulufonamide)-quinoline 5.0 g (0.019mol)、塩化亜鉛2.12 g (0.019mol)、トリエチルアミン4.76 g (0.047mol) をエタノール30ml中に懸濁し、室温にて反応させた。3時間後、析出した黄色粉末をろ過し、エタノールで洗浄後、カラムクロマトグラフィーで精製を行ったところ、黄色結晶の(化合物 N)8.62 g (収率91.0%) が得られた。この化合物の、クロロホルム溶液中での最大PL波長は、510nmであった。

$^1\text{H-NMR}$. δ (DMSO- d_6) : 0.81(t, $J=7.2\text{Hz}$, 6H), 1.31(m, 4H), 1.68(m, 2H), 1.67(m, 4H), 3.20(t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 7.56(dd, $J=1.6\text{Hz}$, 7.6Hz, 2H), 7.65(d, $J=7.6\text{Hz}$, 2H), 7.69(m, 2H), 7.77(dd, $J=4.4\text{Hz}$, 8.0Hz, 2H), 8.70(dd, $J=1.6\text{Hz}$, 8.4Hz, 2H), 8.81(dd, $J=1.6\text{Hz}$, 4.8Hz, 2H)

実施例 6

(化合物 3) の合成

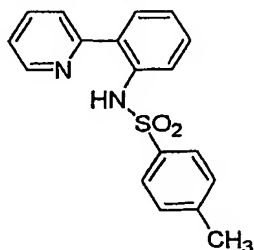
オルソ (2-ピリジノ) アニリン誘導体を配位子とする金属錯体として (化合物 3) を、前記反応式に従って合成した。

2-トリブチルスタニルピリジン 8.0 g (0.022 モル) とオルソニトロヨウ化ベンゼン 4.92 g (0.020 モル)、ジクロロビス (トリフェニルフォスフィン) パラジウム 0.70 g (0.001 モル) とを、テトラヒドロフラン 100 ml 中で 110℃ で反応させた。反応開始から 24 時間後、飽和食塩水を加え、反応生成物をエーテルで抽出した。次に、該エーテル層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムにて乾燥し、濃縮した。得られた液体を、カラムクロマトグラフィーで精製後、濃縮することにより茶褐色液状のオルソ - 2-ピリジノ - ニトロベンゼン 0.96 g (0.0048 モル、収率 24.0%) を得た。

次に、このオルソ (2-ピリジノ) ニトロベンゼン 0.96 g (4.8 ミリモル)、硫酸銅 0.072 g (0.48 ミリモル)、水素化ホウ素ナトリウム 0.91 g (24.0 ミリモル) を、エチルアルコール 30 ml に懸濁し室温にて反応させた。反応開始から 5 時間後、反応液をセライトでろ過した。更に、エーテルを 50 ml 加え、該有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムにて乾燥し、濃縮した。得られた液体をカラムクロマトグラフィーで精製後、濃縮することにより茶褐色液状のオルソ (2-ピリジノ) アニリン 0.38 g (2.26 ミリモル、収率 47%) を得た。

次に、このオルソ (2-ピリジノ) アニリン 0.38 g を、ピリジン 20 ml 中に懸濁し、液温を 0℃ にした。これにパラトルエンスルフォニルクロライド 0.47 g (2.49 ミリモル) を反応させ、室温に戻した。5 時間後、水 100 ml を添加し、析出した白色粉末をろ過した。得られたろ塊をシリカゲ

ルクロマトグラフィーにて精製したところ、茶褐色液状の0.67 gの（化合物22）（2.08ミリモル、収率91.7%）が得られた。



（化合物22）

次に、この（化合物22）0.67 g（2.08ミリモル）、塩化亜鉛0.28 g（2.08ミリモル）、トリエチルアミン0.63 g（6.24ミリモル）をエタノール30ml中に懸濁し、室温にて反応させた。3時間後、析出した白色粉末をろ過し、エタノールで洗浄後、昇華精製を行ったところ、0.74 gの白色結晶の（化合物3）（収率90.0%）が得られた。

$^1\text{H-NMR}$. δ (DMSO- d_6) : 2.19 (s, 6H), 6.78 (d, $J=7.6\text{Hz}$, 4H), 7.11 (d, $J=7.2\text{Hz}$, 6H), 7.28 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 7.32 ($J=8.0\text{Hz}$, 2H), 7.39 ($J=7.6\text{Hz}$, 2H), 7.45 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H), 7.51 (m, 2H), 7.93 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 8.88 (m, 2H)

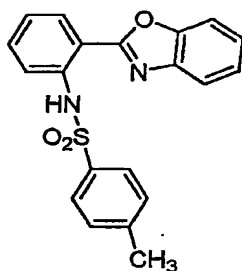
MS : m / z 711 (M^+)

実施例7

（化合物2a）の合成

アントラニル酸13.71 g（0.10モル）とオルソアミノフェノール10.91 g（0.10モル）を、ポリりん酸100ml中で200℃で反応させた。反応開始から10時間後、反応液を氷水中に投入し、析出物を濾過、乾燥させた。得られた固体を、カラムクロマトグラフィーで精製後、濃縮することにより、オルソアミノフェニルベンゾオキサゾール10.28 g（0.048モル、収率49%）を得た。

次に、このオルソアミノフェニルベンゾオキサゾール10.28 g (0.048 モル) を、ピリジン40ml中に懸濁し、液温を0℃にした。これに p-トルエンスルフォニルクロライド9.15 g (0.048モル) を反応させ、室温に戻した。5時間後、水100mlを添加し、析出した茶褐色粉末をろ過した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製したところ、茶褐色粉末状の15.67 g の2- (p-トルエンスルフォニルアミノ) フェニルベンゾオキサゾール (化合物 23) (0.043モル、90.0%) が得られた。



(化合物 23)

更に、2- (p-トルエンスルフォニルアミノ) フェニルベンゾオキサゾール5.0 g (0.014モル)、塩化亜鉛1.91 g (0.014モル)、トリエチルアミン4.25 g (0.042モル) をエタノール100ml中に懸濁し、室温にて反応させた。3時間後、析出した白色粉末をろ過し、エタノールで洗浄後、昇華精製を行ったところ、5.0gの白色結晶の (化合物 2a) (収率 90.0%) が得られた。

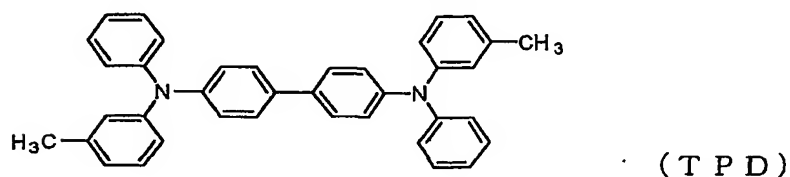
$^1\text{H-NMR}$. δ (DMSO- d_6): 2.27 (s, 6H), 7.08 (t, $J=7.6\text{Hz}$, 2H), 7.14 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 4H), 7.30 (t, $J=7.6\text{Hz}$, 2H), 7.44 (m, 2H), 7.50 (m, 6H), 7.74 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 4H), 7.94 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H), 8.34 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H)

MS : m / z 791 (M^+)

実施例 8

(化合物2a)を用いて図1に示す有機EL素子を作成した。図1は、本発明の有機EL素子の1例を示す断面説明図であり、図中、1はガラス基板、2は陽極(ITO)、3は正孔輸送材料、4は発光及び電子輸送材料、5は電子注入層(LiF)、6は陰極であり、これらは番号順に配列されて層を形成している。

抵抗率 $15\ \Omega \cdot m$ 及び電極面積 $2 \times 2\ mm^2$ の洗浄したITO電極付きガラス基板上(三容真空製)に、抵抗加熱方式の真空蒸着装置を使用して、蒸着速度をアルバック製の水晶振動子コントローラーで制御しながら、蒸着中の真空度 $5 \sim 7\ Pa$ の条件で上記ITO付ガラス基板のITOの上に、TPDを $50\ nm$ の膜厚で形成し、正孔輸送層を形成した。その上へ、真空を破らず同じ真空蒸着装置内で、発光材料として(化合物2a)を $50\ nm$ の膜厚で形成して発光層を得た。更にこの上に、真空条件を維持したまま、電子注入層としてフッ化リチウム(LiF)を $0.6\ nm$ の膜厚で蒸着し、更にこの上に、アルミニウム(Al)を $20\ nm$ の膜厚にて蒸着して陰極を形成した。このようにして得られた有機EL素子に電圧を印加して電流を流すと、発光開始電圧 $5.5\ V$ で、 $6,500\ cd/m^2$ の青色の発光が確認された。また、輝度 $1,000\ cd/m^2$ 時の駆動電流密度は $60\ A/cm^2$ であった。



実施例 9

発光材料として(化合物3a)を用いた他は、実施例8と同様にして、有機EL素子を作成した。この有機EL素子に電圧を印加して電流を流すと、発光開始電圧 $5.5\ V$ で、 $6,800\ cd/m^2$ の青色発光が得られた。また、輝度

1,000cd/m²時の駆動電流密度は65 A/cm²であった。

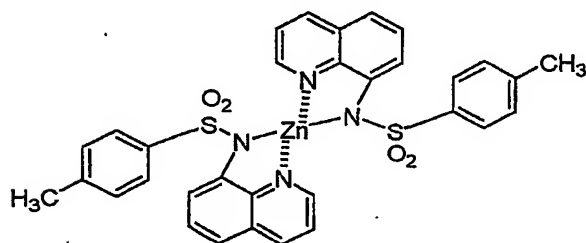
比較例 1

発光材料として8-アルミキノリロール錯体 (Alq₃) を用いた他は、実施例 8 と同様にして、有機 EL 素子を作成した。この有機 EL 素子に電圧を印加して電流を流すと、発光開始電圧3.5 Vで、18,000cd/m²の緑色発光が得られた。また、輝度1,000cd/m²時の駆動電流密度は50A/cm²であった。

実施例 10

発光材料として（化合物O）を用いた他は、実施例 8 と同様にして、有機 EL 素子を作成した。この有機 EL 素子に電圧を印加して電流を流すと、発光開始電圧3.5 Vで、15,000cd/m²の緑色発光が得られた。また、輝度1,000cd/m²時の駆動電流密度は55A/cm²であった。

（化合物O）



実施例 11

発光材料として（化合物3）を用いた他は、実施例 8 と同様にして、有機 EL 素子を作成した。この有機 EL 素子に電圧を印加して電流を流すと、発光開始電圧5.5 Vで、6,800cd/m²の青色発光が得られた。また、輝度1,000cd/m²時の駆動電流密度は65 A/cm²であった。

抵抗率15Ω・m及び電極面積2×2mm²の洗浄したITO電極付きガラス基板上（三容真空製）に、抵抗加熱方式の真空蒸着装置により、蒸着速度を

アルバック製の水晶振動子コントローラーで制御しながら、蒸着中の真空度5～7Paの条件で上記ITO付ガラス基板のITO上に、TPDを50nmの膜厚で形成し、正孔輸送層を形成した。その上へ、真空を破らず同じ真空蒸着装置内で、発光材料として（化合物3）を50nmの膜厚で形成して発光層を得た。更にこの上に、真空条件を維持したまま、電子注入層としてフッ化リチウム（LiF）を0.6nmの膜厚で蒸着し、更にこの上に、アルミニウム（Al）を20nmの膜厚にて蒸着して陰極を形成した。こようにして得られた有機EL素子に電圧を印加して電流を流すと、発光開始電圧5.0Vで、6,000cd/m²の青色の発光が確認された。

実施例12～22

化合物2aに代えて表2に示した化合物を使用し、実施例8と同様の方法でEL素子を作製した。それぞれのEL素子の、発光開始電圧での発光輝度を表2に示す。

（表2）

実施例	化合物	発光開始電圧 (V)	発光輝度 (cd/m ²)
12	2	5.3	6,000
13	4	5.1	6,200
14	5	5.7	4,900
15	4a	4.9	3,200
16	5a	4.8	3,800
17	6a	5.8	4,900
18	7a	5.0	4,800
19	11a	4.8	6,400
20	12a	4.7	4,900
21	21a	5.8	3,000
22	22a	5.2	4,800

実施例 2 3

抵抗率 $15 \Omega \cdot m$ 及び電極面積 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ の洗浄したITO電極付きガラス基板上（三容真空製）に、ポリマーの前駆体であるポリテトラヒドロチオフェニルフェニレンをコーティングし、加熱することによりポリフェニルビニレンとすることで正孔輸送層を形成させた。その上へ、スピコート法で、発光材料として（化合物A）を塗布した。更にこの上に、電子注入層としてフッ化リチウム（LiF）を蒸着し、更にこの上に、アルミニウム（Al）を蒸着して陰極を形成し、有機EL素子を得た。この素子は、直流電流5.0Vで、約 200 cd/m^2 の発光が得られた。

実施例 2 4 ~ 3 0

化合物Aに代えて表3に示した化合物を使用し、実施例23と同様の方法でEL素子を作製した。それぞれの素子の、直流電流5V時での発光輝度を表3に示す。

（表 3）

実施例	化合物	発光輝度 (cd/m^2)
24	5	80
25	6a	120
26	7a	80
27	21a	90
28	22a	150
29	B	210
30	C	190

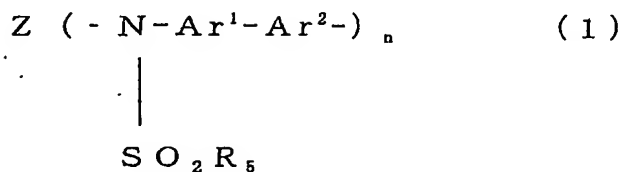
産業上の利用可能性

従来、低分子系EL材料を用い、スピンコート法あるいはインクジェット法でEL素子を作成することは困難とされていたが、分子内に特定のアルキル鎖等を導入することにより、可溶性になり、塗布法でのEL素子作成を実現した。これらの化合物を用いることにより、安価で大画面のEL表示体が製造可能となり、効果は大である。

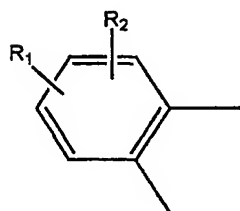
また、駆動電圧が低く、発光効率の高い、信頼性に優れた青色発光有機EL素子が得られる。また、種々の有機EL材料と組み合わせて用いることができる。

請求の範囲

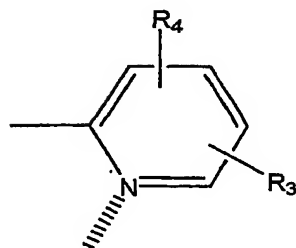
(1) 一般式(1)で表される有機エレクトロルミネッセンス素子材料



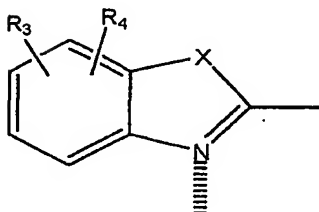
(式中、 Ar^1 は、下記式(2)示される基であり、 Ar^2 は、下記式(3)又は(4)で示される基であり、 Ar^2 が下記式(3)で示される基の場合、 Ar^1 と Ar^2 は縮合して10員環を形成してもよく、



(2)



(3)

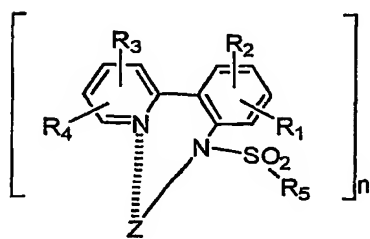


(4)

式(2)、式(3)及び(4)において、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は、独立に水素、ハロゲン、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、フェニル基、炭素数18までの置換フェニル

基、アミノ基、置換アミノ基又は水酸基を示し、隣接する R_1 と R_2 又は R_3 と R_4 は互いに結合して飽和又は不飽和の5員環又は6員環を形成してもよい。 R_5 は、水素又は、炭素数6～20のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、フェニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基及びハロゲンから選択される置換基を1又は2以上有することができる炭素数1～16のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基を示すが、 Ar^1 と Ar^2 は縮合して10員環を形成する場合は、 R_5 は、上記置換基を1又は2以上有することができる炭素数6～16のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基を示す。 X はO又はSを示し、 Z は、式(1)のN及び Ar^2 のヘテロ環構成Nと結合する金属であり、亜鉛、アルミニウム、銅、ベリリウム、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム及び白金から選択される2価又は3価の金属を示し、 n は2又は3を示す)

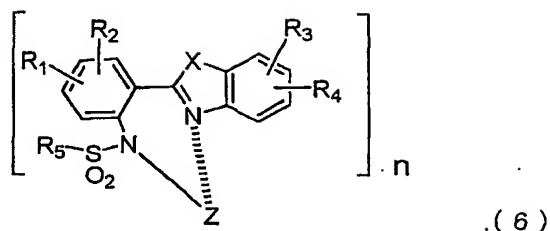
(2) 下記一般式(5)で表わされる請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。



(5)

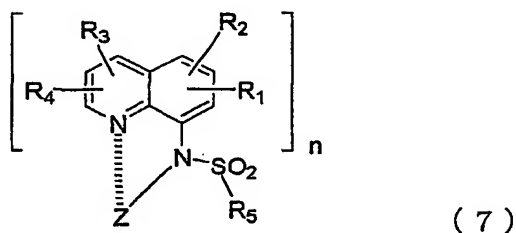
(式中、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_5 、 Z 及び n は、一般式(1)～(4)と同じものを示す)

(3) 下記一般式(6)で表わされる請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。



(式中、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_5 、 X 、 Z 及び n は、一般式(1)～(4)同じものを示す)

(4) 下記一般式(7)で表わされる請求項1記載の記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。



(式中、 $R_1 \sim R_4$ 、 X 、 Z 及び n は、一般式(1)～(4)と同じものを示す。
 R_5 は炭素数6～16のアルキル基を示す)

(5) 少なくとも一方が透明である2つの電極間に、請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

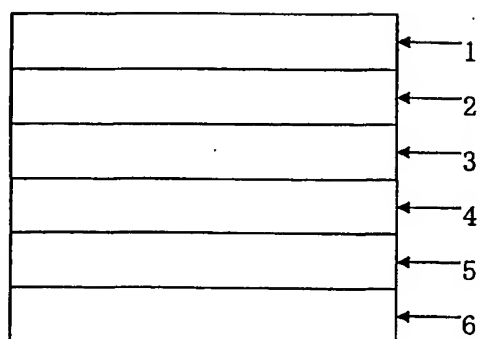
(6) 発光層又は電子輸送層に、請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を少なくとも1種類含有する請求項5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(7) 有機エレクトロルミネッセンス素子材料が、下記化合物の群から選択される化合物である請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料：

ビス-2-(2-(p-トルエンスルホンアミド)フェニル)ピリジネート亜鉛、

ビス-2-(2-(n-オクチルスルホンアミド)フェニル)ピリジネート亜鉛、
ビス-8-(n-オクチルスルホンアミド)キノリネート亜鉛、ビス-2-(p-トル
エンスルホンアミド)ベンゾオキサゾレート亜鉛、ビス-2-(p-トルエン
スルホンアミド)ベンゾチアゾレート亜鉛、ビス-2-(n-オクチルスルホ
ンアミド)ベンゾオキサゾレート亜鉛又はビス-2-(n-オクチルスルホン
アミド)ベンゾチアゾレート亜鉛。

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04607

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09K11/06, H05B33/14, H05B33/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C09K11/06, H05B33/14, H05B33/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-144125 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 May, 2000 (26.05.00), especially, Claims; Par. Nos. [0054] to [0070] (Family: none)	1,4-7
P,X	JP 2000-355687 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 December, 2000 (26.12.00), especially, Claims; Par. Nos. [0080] to [0092] (Family: none)	1-3,5-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 July, 2001 (23.07.01)

Date of mailing of the international search report
31 July, 2001 (31.07.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C09K11/06, H05B33/14, H05B33/22		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C09K11/06, H05B33/14, H05B33/22		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CA (STN)、REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-144125 A (富士写真フィルム株式会社) 26.5月.2000(26.05.00)、特に特許請求の範囲、第【0054】欄 ～第【0070】欄 (ファミリーなし)	1, 4-7
P, X	JP 2000-355687 A (富士写真フィルム株式会社) 26.12月.2000(26.12.00)、特に特許請求の範囲、第【0080】欄 ～第【0092】欄 (ファミリーなし)	1-3, 5 -7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	23.07.01	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 渡辺 陽子 電話番号 03-3581-1101 内線 3483
		4V 9279